Beiträge

zur

Kenntnis des Osmiums.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

K. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Carl Wischin
aus Csaltitz in Ungarn.

(Hamburg, Leopold Voss)

1892.

Beiträge

zur

Kenntnis des Osmiums.

Von

Carl Wischin
aus Csaltitz in Ungarn.

(Hamburg, Leopold Voss)

1892.

Druck der Verlagsanstalt und Druckerei A.-G. (vormals J. F. Richter) in Hamburg.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. Hermann Moraht, auf dessen Anregung und unter dessen freundlicher Leitung vorliegende Arbeit entstand, für seinen mir so reichlich erteilten Rat und wertvollen Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Gleichzeitig erfülle ich die angenehme Pflicht, den Herren Professor Dr. Gerhard Krüss, Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer, k. Geheimrat, und Professor Dr. Hans Freiherrn von Pechmann für das meinen Studien stets entgegengebrachte Interesse aufs beste zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0013

Da nach Aufstellung des periodischen Systems eine Reihe von Elementen mit den ihnen zur Zeit zugeschriebenen Atomgewichten nicht den Platz im System einnahmen, welchen ihnen die Theorie anwies, wurde eine grofse Anzahl von Neubestimmungen vieler Atomgewichte unternommen, deren Resultate durchgehends die neue Theorie bestätigten. Zu jenen Elementen gehörten auch die Platinmetalle, denen man früher die Anordnung zuerteilte:

Ruthen 103.5	Rhodium 104.1	Palladium 106.2
Iridium 196.5	Platin 196.7	Osmium 198.6.

Durch die ausgedehnten, aufs sorgfältigste ausgeführten Arbeiten von Seubert[1] ist ihre Reihenfolge nunmehr entgültig festgestellt:

Ruthen 101.4	Rhodium 102.7	Palladium 106.35
Osmium 190.5	Iridium 192.5	Platin 194.3

und damit sind auch die Platinmetalle in Harmonie mit den Anforderungen der Theorie gebracht.

Schon Lothar Meyer[2] setzte entgegen den damals gültigen Atomgewichten Ruthen und Osmium, Rhodium und Iridium, Palladium und Platin in die gleichen natürlichen Gruppen. Es bewog ihn dazu die unzweifelhaft nahe Verwandtschaft der einzelnen Paare in ihrem chemischen Verhalten. Waren schon damals die chemischen Analogien zwischen den einzelnen Gliedern der Platinmetalle grofs genug, um die Begründer des periodischen Systems die zur Zeit geltenden Atomgewichte dieser Elemente als unrichtig voraussehen zu lassen, so hat sich doch unsere Kenntnis von diesen Metallen seitdem noch bedeutend gesteigert. Und auch dadurch hat die obige Anordnung Lothar Meyers, deren Richtigkeit durch die schönen Arbeiten Seuberts endgültig entschieden ist, mehr und mehr Begründung gefunden.

Namentlich sind es die drei Elemente Palladium, Iridium und Platin, deren chemisches Verhalten verhältnismäfsig eingehend studiert ist und deren Eigenschaften und Eigentümlichkeiten sorgfältig klargelegt sind. Weniger gilt dies von den drei anderen Gliedern, dem Ruthen, Rhodium und Osmium. Es liegt das wohl besonders an der durch das seltene Vorkommen dieser Metalle bedingten Kostspieligkeit des Materials, teils vielleicht auch an der Empfindlichkeit

[1] *Ann. Chem.* 261, [3], 257.

[2] *Die modernen Theorien der Chemie*, 3. Aufl., Breslau (1876), 293.

der menschlichen Schleimhäute und Lunge gegen Ruthen- und Osmiumdämpfe. Demgemäfs ist es von Interesse und Wert, den Kreis unserer Kenntnisse auch von diesen drei Elementen zu erweitern und ihre Stellung im natürlichen System mehr und mehr experimentell zu begründen. Vielleicht ist es dem Verfasser gelungen, durch vorliegende Arbeit, welche sich mit einer Untersuchung über das Osmium beschäftigt, diesem Ziele einen Schritt näher zu kommen.

Auch von diesem Metall, das schon im Jahre 1803 von Smithson Tennant entdeckt worden war, wie von so vielen anderen Elementen, verdanken wir die ersten, eingehenderen Kenntnisse dem Altmeister unserer Wissenschaft, J. J. Berzelius.

Mit dem wunderbaren Scharfsinn, den er besass, und der unvergleichlichen Sorgfalt und Sicherheit, mit der er analysierte, machte er die chemische Welt nicht nur mit den meisten und wichtigsten Sauerstoff- und Halogenverbindungen des Osmiums bekannt, sondern bestimmte auch mit einer für seine Zeit überraschenden Genauigkeit das Atomgewicht dieses Elements. Es ist ja begreiflich, dafs das von ihm benutzte Material nicht chemisch rein war, dafs durch später gefundene Trennungsmethoden ein Iridium- und Ruthengehalt in seinem Osmium nachgewiesen wurde, und dafs er deshalb manche Verbindungen dieser Metalle für Osmiumverbindungen hielt. Deshalb brachten auch neben vielfachen Bestätigungen der Berzelius'schen Resultate in späteren Tagen verschiedene Arbeiten über das Osmium ab und an eine Berichtigung und klärten einzelne Irrtümer des grossen schwedischen Forschers auf.

In erster Linie sind hier die sorgfältigen Untersuchungen von Claus und Jacoby[1] zu nennen, welche in verschiedenster Richtung die Eigenschaften des Osmiums studierten.

Namentlich sind es die Oxyd- und Halogenverbindungen dieses Elementes, sowie die Ammoniakosmiumsalze, denen sie ihre Sorgfalt zuwandten. Leider scheinen auch diese Autoren bei ihren ergebnisreichen Untersuchungen nicht chemisch reines Osmium zur Verfügung gehabt zu haben, denn die von ihnen gefundenen analytischen Daten stimmen am besten mit den theoretisch berechneten Werten überein, wenn das Atomgewicht des Osmiums, das nach Seubert 190.5 beträgt, gleich 199.2 gesetzt wird.

---

[1] *Bull. de l'Acad. des sciences de St. Petersbourg.* **6** (1863) 145.

In den eben genannten Arbeiten tritt deutlich das Interesse hervor, das die Sauerstoff- und Halogenverbindungen nach den verschiedensten Richtungen hin bieten. Sind es doch gerade die einfachsten Verbindungen, in denen die charakteristischen Eigentümlichkeiten eines jeden Elementes und die Abhängigkeit der Eigenschaften von seinem Atomgewicht am deutlichsten sich offenbaren.

Demgemäfs schien es mir von Wert und Interesse zu sein, auch das Osmium noch einmal, namentlich in seinen einfachsten Verbindungen, den Oxyden und Halogeniden, einem sorgfältigen Studium zu unterziehen.

Das Ausgangsmaterial, aus welchem das zur folgenden Untersuchung dienende reine Osmiumsalz gewonnen wurde, war Herrn Professor Dr. G. Krüss in liberaler Weise von der Firma W. C. Heraeus in Hanau zur wissenschaftlichen Bearbeitung überlassen und mir in liebenswürdigster Weise zur vorliegenden Untersuchung zur Verfügung gestellt worden. Der auf technischem Wege dargestellte Körper besafs im wesentlichen die Zusammensetzung $K_2OsO_4.2H_2O$, doch ergaben mehrere Versuche, dafs das Salz nicht unbedeutende Mengen an Chlorkalium und Salpeter beigemengt enthielt, was durch die Art der Darstellung bedingt war. Aufserdem aber war es zu etwa 3 % mit Iridium verunreinigt; es erschien dies von vornherein wahrscheinlich, da man Osmiumpräparate zumeist aus Osmirid herzustellen pflegt und bei technischer Bearbeitung das Iridium kaum ganz entfernt werden kann.

Da demgemäfs obiges Präparat namentlich wegen seines Iridiumgehalts nicht direkt zu genauen Untersuchungen über das Osmium geeignet erschien, wurde es nur zur Darstellung chemisch reinen Osimummaterials benutzt. Die Reinigung geschah auf dem gewöhnlichen Wege durch Destillation des unreinen Salzes mit Salpetersäure oder Königswasser und Aufnehmen der übergehenden Überosmiumsäure in Kalilauge. Die so gewonnene dunkelbraune Lösung von überosmiumsaurem Kali, welche naturgemäfs auch bedeutende Mengen Salpeter bezw. Chlorkalium enthielt, wurde stark verdünnt, mit Alkohol reduziert und zum Auskrystallisieren des osmiumsauren Kalis sich selbst überlassen. Etwa nach eintägigem Stehen war oft alles Osmium als $OsO_3.K_2O + 2H_2O$ in schön ausgebildeten, wenn auch kleinen Oktaedern auskrystallisiert, während die überstehende Flüssigkeit farblos geworden war. Nach Abdekantieren der Mutterlauge wurde das schön karmoisinrot gefärbte Salz zur völligen Entfernung der letzten Reste Salpeter bezw. Chlorkalium mit

verdünntem Alkohol (1 Teil Alkohol auf 1 Teil Wasser) ausgewaschen, wobei geringe Verluste an Osmiumsubstanz nicht zu vermeiden waren. Zur Analyse des Präparates wurde das abgewogene Salz im trockenen Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzt, während man das abgegebene Wasser im Chlorcalciumrohr auffing und wog; bei weiterem Erhitzen im trockenen Wasserstoffstrom fing man das durch Reduktion des nunmehr krystallwasserfreien Salzes gebildete Wasser zur Wägung abermals auf und wog den Rückstand. Das in letzterem enthaltene Kali bestimmte man als Sulfat, während das Osmium als solches für sich noch einmal gewogen wurde. Bezüglich einzelner besonderer Vorsichtsmafsregeln, die auch bei dieser Analyse beobachtet wurden, und deren Einhaltung zur Erlangung zuverlässiger Daten aus Analysen reiner Osmiumverbindungen stets nötig ist, mufs auf später verwiesen werden; hier soll nur hervorgehoben werden, dafs es nicht ratsam ist, irgend eine Osmiumverbindung bei 100° im Luftbad zu trocknen. Es ist das früher bei der Analyse von Osmiumverbindungen häufig geschehen, doch zeigte sich im Laufe dieser Untersuchung, dafs sich bei obiger Behandlungsweise wirklich reiner Osmiumpräparate stets etwas Osmium als Überosmiumsäure verflüchtigte.

Gefunden in %		Berechnet für $K_2OsO_42H_2O$	
K_2O	= 25.61	K_2O	= 25.54
Os	= 51.62	Os	= 51.63
O_2	= 8.82	O_2	= 8.69
Krystall H_2O	= 9.77	Krystall H_2O	= 9.79
O-Differenz	= 4.18	O-Differenz	= 4.35
	100.00		100.00

Das demnach nunmehr chemisch reine Salz, das auch nach Behandlung mit Schwefelsäure und Ammoniumnitrat nicht die geringste Iridiumreaktion mehr lieferte, diente bei allen folgenden Versuchen als Ausgangsmaterial.

I.

Über Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Osmiums.

In seiner Abhandlung: *Beiträge zur Kenntnis einiger Osmiumverbindungen*[1] giebt W. Eichler an, dafs eine dem direkten Sonnenlichte ausgesetzte wässerige Lösung des osmiumsauren Kalis sich unter Ausscheidung eines rufsschwarzen Niederschlages zersetzt. Der kalihaltige Körper giebt nach Eichler an kalte verdünnte

[1] W. Eichler, Beiträge zur Kenntnis einiger Osmiumverbindungen. *Bull. d. l. soc. des natur. de Moscou.* (1859), **1**, 152.

Salpetersäure einen Teil seines Kalis ab und hat nach dem Auswaschen die Zusammensetzung $K_2O.3OsO_2$. Auch Frémy[1] beschreibt in seiner Arbeit: *Recherches sur les acides métalliques* ein schwarzes Osmiumoxyd, welches er aus einer wässerigen Lösung des osmiumsauren Kalis durch Einwirkung des direkten Sonnenlichtes erhielt, und dessen Bildung sehr gefördert wurde, wenn die Lösung in starke Wallungen versetzt ward. Frémy nannte seine Verbindung „l'oxyde d'osmium hydraté", und hob die leichte Oxydierbarkeit dieses Oxydes schon durch die Luft zu Überosmiumsäure hervor. Auch Claus und Jacoby[2] erwähnen die Zersetzlichkeit des osmiumsauren Kalis in wässeriger Lösung durch Sonnenlicht und nehmen für den schwarzen Niederschlag die Zusammensetzung $OsO_2.2H_2O$ an.

Wie ersichtlich, weichen diese Angaben einigermafsen voneinander, ab und es ist wohl die Annahme berechtigt, dafs diese Forscher kein ganz reines Material in Händen gehabt haben. Namentlich gilt diese Wahrscheinlichkeit von W. Eichler, welcher als das Atomgewicht des Osmiums den Wert 199.8 — 200 benutzt. Denn wenn man versuchte, das oben beschriebene technische Präparat, welches Iridium enthielt, unter gleichzeitiger Einwirkung des Lichtes in Wasser zu lösen, so schied sich sofort ein rufsschwarzer Körper ab. Wegen der bekannten Verunreinigung an Iridium wurde der Niederschlag einer quantitativen Analyse nicht unterzogen.

Löst man aber das oben beschriebene vollständig reine osmiumsaure Kali in kaltem Wasser und setzt die klare, schön rot-violette Lösung dem direkten Lichte aus, so bemerkt man auch nach mehrtägigem Stehen nur eine ganz geringe Spur eines ausgeschiedenen schwarzen Körpers. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade aber nimmt die Bildung des Niederschlages und die Zersetzung der Lösung rasch zu, doch ist dieselbe auch nach vielstündigem Erhitzen keine vollständige. Da aufserdem, wie schon Frémy hervorhob, eine aufserordentliche Neigung zur Entstehung der flüchtigen Überosmiumsäure bemerklich wurde, versetzte man zur Vorbeugung dieser Oxydation von Zeit zu Zeit mit einigen Cubikcentimetern Alkohol. Die von jenem Forscher empfohlenen Wallungen in der Flüssigkeit wurden dadurch erzeugt, dafs man während der ganzen Operation einen starken Wasserstoffstrom die Lösung passieren liefs. Nach zwei bis drei

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3], **12**, 516.

[2] *Bull. l'Acad. des sciences de. St Petersbourg.* **6** (1863), 168.

Stunden war eine vollkommene Umsetzung erreicht, während ein Geruch nach Überosmiumsäure überhaupt nicht auftrat.

Der entstandene Osmiumniederschlag war stets so fein in der Flüssigkeit verteilt, dafs er sich ohne weiteres nicht filtrieren liefs, sondern auch die besten Filter durchdrang. Ein bequemes Filtrieren wurde erreicht durch reichliches Versetzen der Flüssigkeit mit einer heifsen konzentrierten Kochsalzlösung, sowie besser durch vorheriges Tränken des zu benutzenden Filters mit ganz verdünnter Essigsäure. Beim Abfiltrieren erwies sich das Filtrat als farblos, was die Vollständigkeit der Zersetzung beweist. Der Niederschlag wurde so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis sich in der Waschflüssigkeit kein Chlor mehr fand, und bis sich in derselben auf spektralanalytischem Wege Kalium nicht mehr nachweisen liefs. Es war das letztere erst nach zwei- bis dreitägigem Waschen zu erreichen, doch zeigte nach dieser Frist auch eine Probe des Niederschlages selbst vor dem Spektroskop nicht die geringste Kaliumlinie. Demgemäfs ist es wahrscheinlich, dafs Eichler, welcher dem Körper die Zusammensetzung $K_2O.3OsO_2$ zuschreibt, das Auswaschen vor völligem Beenden unterbrochen hat. Nunmehr sammelte man den Niederschlag auf einem Uhrglase und liefs ihn im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Ein Trocknen im erwärmten Luftbad ist namentlich hier ganz unzulässig, da unter diesen Umständen eine reichliche Bildung von Überosmiumsäure unvermeidlich wäre.

Zur Analyse der vorliegenden Osmiumverbindung wurde der gewöhnliche Weg der Reduktion einzelner in Porzellanschiffchen eingewogener Substanzmengen im trockenen Wasserstoffstrom eingeschlagen, wobei man das sich bildende Wasser im Chlorcalciumrohr auffing. Es stellte sich aber heraus, dafs selbst nach völligem Vertreiben aller Luft durch trockenen Wasserstoff aus allen Apparaten stets etwas Überosmiumsäure gebildet ward, die sich am Ende des Röhrensystems deutlich durch ihren Geruch bemerkbar machte. Es waren demnach auch die Resultate ziemlich wechselnd und unzuverlässig.

Um nun auch das Osmium, welches sich unvermeidlich als Überosmiumsäure verflüchtigte, quantitativ bestimmen zu können, wurde vor dem gewogenen Chlorcalciumrohr ein Kaliapparat von ebenfalls bekanntem Gewicht vorgelegt. Die Gewichtszunahme beider Apparate entsprach somit der Summe der durch Reduktion entstandenen Wassermenge und der zugleich gebildeten Überosmium-

säure. Es bot aber die Bestimmung der geringen, im Kaliapparat aufgefangenen Osmiummengen einige Schwierigkeiten dar. Eine Fällung mit Schwefelwasserstoff und Wägung als OsS_4, wie es versucht wurde, erwies sich als durchaus unzuverlässig.

Ein Vorversuch hatte indes ergeben, dafs geringe Osmiummengen in alkalischer Lösung durch einen schwachen galvanischen Strom quantitativ niedergeschlagen werden, wenn man als negative Elektrode eine Nickelschale benutzt. Es bestand dieser Niederschlag nach dem Trocknen bis zur Gewichts-Konstanz, wie eine vorsichtige Analyse ergab, aus einem Oxyd von der Zusammensetzung OsO_2.

Gefunden:	Berechnet:
Os = 85.73	Os = 85.62
O = 14.24	O = 14.38
99.97	100.00

Demgemäfs setzte man die bei obiger Analyse benutzte, nach der Reduktion schwach gelbgefärbte Lauge des Kaliapparates in einer Nickelschale der Einwirkung eines galvanischen Stroms von drei Daniell-Elementen aus, bis die den entstandenen Niederschlag überdeckende Flüssigkeit ganz farblos war, wusch den Niederschlag, den man auf einem guten Platinkonus sammelte, völlig aus und brachte ihn nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd als OsO_2 zur Wägung. Daraus liefs sich der Osmium- und Sauerstoffgehalt der durch innermolekulare Reaktion entstandenen Überosmiumsäure und somit durch Addition zum metallischen Osmium, welches im Schiffchen zurückblieb, und zum Sauerstoff, welcher als Wasser zur Wägung kam, der Gesamtgehalt der ursprünglichen Verbindung an Osmium und Sauerstoff berechnen:

	Gefunden für $OsO_3 . H_2O$
I	II
Os = 74.53	Os = 74.48
O = 24.98	O = 25.13
Differenz = 0.49	Differenz H = 0.39
100.00	100.00

Offenbar ist jedoch dieser Weg der Bestimmung geringer Mengen von Überosmiumsäure nicht einwandfrei, wie schon die obige, ziemlich ungenaue Analyse des elektrolytisch gewonnenen OsO_2 besagt. Ich versuchte deshalb, die Zersetzung der kleinen Quantität Überosmiumsäure, welche bei der Reduktion der zu analysierenden Osmiumverbindung offenbar durch Einwirkung des eigenen Sauerstoffs stets

entstand, auf folgende Weise zu erreichen, und zwar mit sehr gutem Erfolg. Leitet man Überosmiumsäure über glühende Kupferspähne, so wird sie zu Metall reduziert, das sich als schwarzer Beschlag fest an den Spähnen ansetzt. Geschieht diese Reduktion in einer Wasserstoff-Atmosphäre, so wird das entstandene Kupferoxyd abermals unter Wasserbildung reduziert, welches wie gewöhnlich zur Wägung aufgefangen werden kann. Die Gewichtszunahme des Kupferspahnrohres giebt also genau die Menge Osmium an, welche sich als Überosmiumsäure verflüchtigt hatte. Vor Ausführung der Analyse wurden zwischen das Rohr, welches das Schiffchen mit der eingewogenen Substanz enthielt, und das Chlorcalciumrohr zwei ziemlich enge, mit frisch reduzierten Kupferspähnen gefüllte, gewogene Glasröhrchen eingeschaltet; dieselben waren zum Schutz gegen äufsere Einflüsse von weiteren Porzellanröhren umschlossen. Bei der Reduktion im mäfsigen Wasserstoffstrom blieb der gröfste Teil des Osmiums im Schiffchen als solches zurück, die kleine Menge übergehender Überosmiumsäure wurde durch das Kupfer zu Osmium unter Kupferoxydbildung reduziert, und letzteres ward durch den überschüssigen Wasserstoff in Kupfer und Wasser verwandelt. Demnach konnte aller in der ursprünglichen Verbindung enthaltene Sauerstoff mit dem Chlorcalciumrohr als Wasser gewogen werden, während die Gewichtszunahme von Schiffchen und Kupferröhrchen zusammen die Gesamtmenge des Osmiums angaben. Folgendes sind die Resultate:

I. Angewandte Substanz 0.2952 g

Gefunden in Grammen			in Prozenten
Os im Schiffchen	0.2183	0.2193	74.29
Os im Kupferrohr	0.0010		
H_2O	0.0829		
entsprechend			
O	0.0726		24.90
Differenz	0.0033		0.81
			100.00

II. Angewandte Substanz 0.2516 g

Gefunden in Grammen			in Prozenten
Os im Schiffchen	0.1864	0.1869	74.28
Os im Kupferrohr	0.0005		
H_2O	0.0707		
entsprechend			
O	0.0628		24.96
Differenz	0.0019		0.76
			100.00

Bei allen obigen Analysen wurde der Sauerstoff, welchen die zu untersuchende Verbindung enthielt, stets als Wasser direkt zur Wägung gebracht. Eine indirekte Sauerstoffbestimmung durch Wägen des Osmiums und Schlufsfolgerung aus der Differenz, wie es bisweilen geschehen ist, kann nicht als zuverlässig gelten. Das geht auch aus folgender Betrachtung hervor: bei allen obigen Bestimmungen ergab sich als Summe von Osmium und Sauerstoff nicht 100 %, sondern es blieb stets eine Differenz von 0.5—0.8 %, die nicht bestimmt ward. Die schon erwähnte Eichlersche Angabe liefs mich vermuten, die Ursache dieser Differenz sei noch ein geringer Kaligehalt der analysierten Verbindung, obwohl auch dieser mit zur Wägung gekommen wäre. Aber das reduzierte Osmium zeigte nach dem Befeuchten nicht die geringste alkalische Reaktion, wie es auch vor dem Spektroskop keine Kaliumlinie aufwies. Somit fand sich diese Annahme nicht bestätigt, wodurch ein Gehalt an Wasserstoff in der ursprünglichen Verbindung wahrscheinlich wurde. Folgender Versuch brachte die Bestätigung: als das Oxyd im völlig trockenem Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzt ward, war eine geringe Wasserabspaltung deutlich bemerkbar und damit die Gegenwart chemisch gebundenen Wassers in der Verbindung bewiesen. Bringt man die in obigen Analysen auftretenden Differenzen als Wasserstoff in Rechnung, so entspricht die Zusammensetzung des analysierten Körpers sehr genau der Formel: $H_2 Os O_4$ oder $Os O_3 . H_2 O$.

Gefunden im Mittel	Berechnet für H_2OsO_4
Os = 74.28	Os = 74.29
O_4 = 24.93	O_4 = 24.95
Differenz H_2 = 0.79	H_2 = 0.76
100.00	100.00

Es mufs bei diesem analytischen Resultate auffallen, wie nahe seine prozentische Zusammensetzung mit der eines von Claus[1] beschriebenen Osmiumoxydes übereinstimmt, dem er die Konstitution $Os O_2 . 2H_2O$, bezw. $H_4 Os O_4$ beilegt. Er erhielt dasselbe aus einer schwach salpetersauren Lösung des osmiumsauren Kalis $K_2OsO_4 . 2H_2O$ als schwarzen Niederschlag, also aus einer ähnlichen Lösung, aus welcher obiges Oxyd gewonnen ward. Es lag deshalb die Vermutung nahe, dafs jene beiden Oxyde identisch seien, da ihre Formeln sich ja nur um zwei Wasserstoffatome, d. h. um etwa 0.6 %

[1] *Bull. de l'Acad. d. sc.*, St. Petersburg, **6**, 1863, 168.

des Gesamtmolekulargewichtes voneinander unterschieden. Der Unterschied in den analytischen Daten erklärt sich dann dadurch, daſs Claus nicht mit dem wahren Atomgewicht 190.5 für Osmium rechnete, wie es in dieser Arbeit stets geschah, sondern dasselbe als 199.4 annahm.

Doch wich der Claussche Körper in seinem chemischen Verhalten einigermaſsen von dem oben behandelten Oxyde ab; so zeigte er nach dem Trocknen deutlichen Kupferglanz, wovon bei dem trockenen $H\,Os\,O_4$ keine Spur zu bemerken war. Namentlich aber löste sich $H_4\,Os\,O_4$ nicht in Salpetersäure und entwickelte dabei auch keine Überosmiumsäure, während $H_2\,Os\,O_4$ von dieser Säure vollständig unter Bildung von Überosmiumsäure gelöst wird. Indes hatten vielleicht auch diese Abweichungen voneinander in Verunreinigungen, die in dem von Claus benutzten Osmiummaterial als wahrscheinlich angenommen werden müssen, ihren Grund.

Es war deshalb von Wichtigkeit, das molekulare Wasser allein, welches die Verbindung enthielt, quantitativ zu bestimmen. Den Wasserstoffstrom durch einen Kohlensäurestrom zu ersetzen, war wegen der Unentbehrlichkeit der Kupferröhrchen unthunlich, denn nach Limpricht[1] wird dieses Gas auch durch metallisches Kupfer bei dunkler Rotglut reduziert. Es wurde also zur Reduktion der zu analysierenden Verbindung ein Strom von reinem trockenen Kohlenoxyd gewählt. Die Kupferröhrchen verband man auſser mit dem Chlorcalciumrohr noch mit einem Kaliapparat, da man hoffte, auch das Osmium und den Sauerstoff direkt bestimmen zu können gemäſs der Gleichung:

$$H_2OsO_4 + 3CO = Os + H_2O + 3CO_2.$$

Wenn sich auch diese Voraussetzung nicht bestätigte, weil sich offenbar geringe Mengen schwer flüchtiger Osmium-Kohlenoxydverbindungen bildeten, welche teils als brauner Anflug an den Kupferspähnen, teils als zitrongelber Beschlag an den Glaswänden haften blieben, so gelang doch die Wasserbestimmung, auf die es vor allem ankam, vollkommen. Zwei Analysen ergaben folgende Werte:

I. Angewandte Substanz 0.3015 g

Gefunden $H_2O = 0.0216\,g = 7.16\,\%$ Berechnet für $H_2OsO_4 = 7.01\,\%$.

II. Angewandte Substanz 0.3414 g

Gefunden $H_2O = 0.0248\,g = 7.26\,\%$ Berechnet für $H_2OsO_4 = 7.01\,\%$.

---

[1] Vide Graham-Otto, 5. Aufl., **2**, 2, 769.

Da ein Körper H_4OsO_4, oder $OsO_2 . 2H_2O$ bei obiger Behandlungsweise die doppelte Menge Wasser liefern müfste, so ist die Konstitution des in vorstehend beschriebener Weise gewonnenen Osmiumoxydes unzweifelhaft erwiesen als H_2OsO_4 oder $OsO_3 . H_2O$.

Das Osmiumoxyd H_2OsO_4 besitzt in chemisch reinem Zustande eine rein rufsschwarze Farbe; es zeigt nach dem Trocknen keinen Kupferglanz und besitzt keinen muscheligen Bruch wie das Clausssche Oxyd, sondern zerfällt zu einem feinen Pulver. An feuchter Luft riecht es stark nach Überosmiumsäure, unter alkoholhaltigem Wasser hält es sich monatelang ohne Veränderung. In Salpetersäure löst es sich leicht zu Überosmiumsäure, ebenso, wenn auch etwas langsamer, in Königswasser. In Salzsäure ist es in der Kälte kaum, auf dem Wasserbade gröfstenteils und bei starkem Sieden ganz zu einer olivengrünen Flüssigkeit löslich, wobei eine geringe Chlorentwickelung auftritt. Schwefelsäure greift es nicht an. Es ist dieses Oxydhydrat aufzufassen als die freie Osmiumsäure H_2OsO_4, welche nur durch Einwirkung von Wasser aus dem Kaliumsalz entsteht:

$$K_2OsO_4 + 2H_2O = 2KOH + H_2OsO_4.$$

Dem entsprechend nimmt bei der Darstellung der freien Säure die Mutterlauge auch stets eine stark alkalische Reaktion an. Ein analoges Verhalten zeigt das Ruthen, das dem Osmium korrespondierende Glied aus der Reihe der leichteren Platinmetalle; auch wasserhaltiges Ruthenpentoxyd, $Ru_2O_5 . H_2O$, kann durch Einwirkung von Wasser aus ruthensaurem Kali gewonnen werden.[1] Auffallend erscheint bei Darstellung der freien Osmiumsäure die Thatsache, dafs die Gegenwart von Alkohol und das Einleiten von Wasserstoff nur die Bildung von Überosmiumsäure verhindern, ohne selbst reduzierende Wirkung hervorzurufen. Ein Versuch bestätigte diese Erscheinung: als reines osmiumsaures Kali mit absolutem Alkohol übergossen und in der Wärme der Wirkung eines starken Wasserstoffstromes ausgesetzt ward, trat auch an der Oberfläche der Kryställchen keine Schwarzfärbung ein; ein Zusatz von Wasser aber rief sofort Zersetzung hervor.

Die freie Osmiumsäure, H_2OsO_4, zeichnet sich durch grofse Reaktionsfähigkeit auch in trockenem Zustande aus; so wirkt z. B. Schwefelwasserstoff schon in der Kälte sehr heftig auf den Körper

---

[1] Debray und Joly, *Compt. rend.* **106**, 1498.

[2] *Journ. pr. Chem.* [2], **16**, 77.

ein. Man beschickte deshalb die Kugel eines schwer schmelzbaren Rohres (wie es beispielsweise zur Aufschliefsung von Fahlerz benutzt wird) mit dem trockenen Oxydhydrat und setzte es in der Kälte der Einwirkung trockenen Schwefelwasserstoffes aus. Sofort trat eine lebhafte Reaktion ein: Die ganze Masse erglühte, Wasser entwich, und zugleich schieden sich reichliche Mengen freien Schwefels ab, die sich im kälteren Teile des Rohres absetzten. Der Rückstand bildete ein braunes Pulver, das in Salzsäure und Salpetersäure unter Zersetzung löslich war und auch von Schwefelsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt ward.

Mehrere gesondert dargestellte Präparate dieser Schwefelverbindung wurden der Analyse unterzogen, und zwar wählte man den analytischen Gang, den E. v. Meyer[2] in seiner Arbeit: *Über Osmiumoxysulfide* eingeschlagen hat. Nach v. Meyer wird zunächst das Wasser durch Erwärmen im trockenen Kohlensäurestrom ausgetrieben und im Chlorcalciumrohr aufgefangen; um etwa sich bildende schweflige Säure der Bestimmung nicht zu entziehen, befindet sich hinter dem letzteren eine Waschflasche mit Chlorwasser, wodurch die SO_2 oxydiert wird und als Baryumsulfat gefällt werden kann. Nach Ersatz des Chlorcalciumrohres durch ein anderes, und zwar frisch gefülltes, reduziert man im Wasserstoffstrom; der dabei entstehende Schwefelwasserstoff wird in ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen und kann nach dem Glühen des gebildeten Schwefelsilbers durch Wägen des reduzierten Silbers durch Rechnung bestimmt werden. Es ist bei der letzteren Operation nötig, den Wasserstoffstrom zunächst längere Zeit in der Kälte über die Substanz zu leiten, ohne zu erwärmen, da sonst eine Schwefelabscheidung auftreten würde; dann steigert man allmählich die Temperatur und erhitzt schliefslich zur Vertreibung der letzten Spuren von Schwefel mehrere Stunden mit dem Dreibrenner. Unter Beobachtung dieser Vorsicht wurden die Analysen sehr genau.

I. Angewandte Substanz 0.3106 g.

Gefunden in Grammen			
Os	0.2391	= Os	76.98 %
S	0.0402	= S	12.94
O	0.0201	= O	6.47
H_2O	0.0114	= H_2O	3.67
			100.06

II. Angewandte Substanz 0.3082 g.

Gefunden in Grammen			
Os	0.2372	= Os	76.97 %
S	—	= S	—
O	—	= O	—
H_2O	0.0115	= H_2O	3.73

Aus diesen Daten ergiebt sich die Zusammensetzung des vorliegenden Oxysulfides als $Os_2S_2O_2 . H_2O$ oder $(OsSO)_2 . H_2O$, dessen prozentische Berechnung theoretisch die Werte:

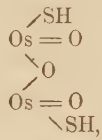
76.97 % Osmium
12.92 % Schwefel
6.47 % Sauerstoff
3.64 % Wasser

100.00 % liefert.

Die Reaktion, durch welche somit das obige Oxysulfid entsteht, würde folgender Gleichung entsprechen:

$$2OsO_3 . H_2O + 4H_2S = (OsSO)_2H_2O + 5H_2O + 2S.$$

Es ist hierbei auffallend, dafs das auf trockenem Wege gewonnene Oxysulfid die Hälfte des in der freien Osmiumsäure vorhandenen Wassers zurückhält. Dafs die von v. Meyer beschriebenen Oxysulfide des Osmiums wasserhaltig waren, entspricht der von ihm gewählten Darstellungsweise auf nassem Wege durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Überosmiumsäurelösung. Dafs aber auch die vorliegende Verbindung trotz der bei ihrer Entstehung auftretenden bedeutenden Reaktionswärme noch einen Wassergehalt aufwies, deutet nicht nur auf das Vorhandensein festgebundener OH-Gruppen in der freien Osmiumsäure hin, sondern spricht auch für die Anwesenheit von OH- oder SH-Gruppen in dem Oxysulfid selbst. Es scheint bei der Reaktion eine Reduktion des sechswertigen Osmiums der Osmiumsäure zu einem Oxysulfid mit tetravalentem Osmium stattgefunden zu haben, eine Annahme, die durch die im Reaktionsverlauf auftretende Bildung freien Schwefels unterstützt wird. Man kann hiernach die Konstitution des behandelten Körpers in folgender Weise ausdrücken:



und in ihm eine ziemlich beständige Sulfosäure des Osmiums annehmen.

Diese Voraussetzung findet ihre Bestätigung in einigen chemischen Reaktionen, welche das Oxysulfid liefert. Es löst sich in Soda unter Kohlensäureentwickelung und liefert mit festem Schwefelkalium eine einheitlich aussehende gelbe Schmelze unter Schwefelwasserstoffabgabe, besitzt also deutlich saure Eigenschaften. Bei gleichzeitiger Behandlung des Oxysulfides mit Soda und Jodäthyl macht

sich aufs deutlichste ein Auftreten von Mercaptan bemerklich, ein Verhalten, das entschieden für die Anwesenheit von SH-Gruppen spricht und sich leicht durch folgende Gleichungen ausdrücken läfst, wobei man einen intermediären Ersatz des Wasserstoffs in diesen Gruppen durch Äthyl vermuten mufs:

$$\begin{array}{l} \diagup SH + JC_2H_5 \\ Os = O \\ \diagdown O \\ Os = O \\ \diagup SH + JC_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} \diagup SC_2H_5 \\ Os = O \\ \diagdown O \\ Os = O \\ \diagup SC_2H_5 \end{array} + Na_2CO_3 + 2NaJ + CO_2$$

$$\begin{array}{l} \diagup SC_2H_5 + HOH \\ Os = O \\ \diagdown O \\ Os = O \\ \diagup SC_2H_5 + HOH \end{array} \qquad = 2C_2H_5SH + 2OsO_2 + H_2O$$

Dafs das Osmium bei dieser Reaktion thatsächlich zu OsO_2 reduziert wird, wird durch das chemische Verhalten des dabei entstehenden Osmiumniederschlages, namentlich durch die Unlöslichkeit desselben und die Eigenschaft, mit organischen Substanzen erhitzt, zu explodieren, erwiesen.

Die Fähigkeit der vorliegenden Oxysulfosäure des Osmiums, Salze, namentlich Alkalisalze zu bilden, wird durch Löslichkeit derselben in kohlensauren Alkalien unter Kohlensäureentwickelung wahrscheinlich gemacht. Leider führten einige Versuche, solche Salze zu gewinnen, noch nicht zum Ziel, doch soll das diesbezügliche Verhalten weiter untersucht werden.

Wird das oben beschriebene Osmiumoxylsulfid im trockenen Schwefelwasserstoffstrom erwärmt, so tritt bei höherer Temperatur abermals eine heftige Reaktion ein: die ganze Masse erglühte von neuem, und die innere Wand des Rohres beschlug sich im kälteren Teil mit reichlichen Wassermengen. Der Rückstand bestand aus reinem Schwefelosmium OsS_2, wie die Analyse zeigte:

Gefunden	Berechnet für OsS_2
$Os = 85{,}73$; $S_2 = 14{,}35$	$Os = 85{,}62$; $S_2 = 14{,}38$

Demnach entspricht der Verlauf der Reaktion der einfachen Gleichung:

$$Os_2O_3(SH)_2 + 2H_2S = 2OsS_2 + 3H_2O$$

II.

Halogen- und Oxyhalogenverbindungen des Osmiums.

Von Halogenverbindungen des Osmiums sind bis jetzt nur verschiedene Chloride bekannt, deren Darstellung und Eigenschaften

hauptsächlich von Claus[1] studiert worden sind. Man ersieht aus der Originalarbeit dieses Forschers, mit welch grofsen Schwierigkeiten die Reingewinnung und namentlich die Trennung der einzelnen Chlorverbindungen voneinander verknüpft ist. Claus sagt in seiner Abhandlung: „Erhitzt man fein verteiltes Osmiumpulver in einem vollständig trockenen Chlorstrom, so entstehen Sublimate. Die ersten Anteile der sich bildenden Chlorverbindungen erscheinen chromgrün gefärbt, es bildet sich aber nur eine Spur davon, denn gleich darauf bildet sich ein dichter schwarzer Anflug, später folgt ein geringer Antheil eines mennigroten Sublimates. Diese Anflüge sind nicht krystallinisch.“ Weiter erwähnt Claus:

„Das Chlorür (OsCl) des Osmiums ist in fester Form schwarzblau, in Lösung dunkelviolettblau; das Sesquichlorür (Os_2Cl_3) rotbraun, in Lösung rosenrot; das Chlorid ($OsCl_2$) mennigrot, in Lösung citrongelb. Werden Chlorür und Chlorid gemengt in Wasser gelöst, so erhält man eine schöne, chromgrüne Lösung, eine Mischfarbe von gelb und blau. Von Interesse ist das Verhalten des Gemenges dieser beiden Chlorstufen des Osmiums zu Wasser; ein Teil löst sich sehr rasch zu einer chromgrünen Flüssigkeit, der andere Teil, der schwarzblau erscheinende Anflug, das Chlorür löst sich später mit indigoblauer Farbe. Das Ganze zersetzt sich aber sehr rasch mit den Bestandteilen des Wassers, indem es aus der grünblauen Farbe ins Purpurrote (Sesquichlorür) sich umwandelt, endlich farblos wird und unter Freiwerden von Überosmiumsäure und Chlorwasserstoff ein schwarzes Oxyd fallen läfst, ein Gemenge von Oxydul und Oxyd (OsO und OsO_2), das sich mit grüner Farbe in starker Salzsäure löst.“

Als ich diese Versuche durch Einwirkung absolut trockenen Chlors auf Osmiumpulver wiederholte, fand ich die Clausschen Angaben in allem bestätigt. Doch gelang es auch nach stundenlangem Erhitzen im Chlorstrom nicht, alles vorhandene Osmium in Clorverbindungen überzuführen, sondern es blieb stets ein sehr bedeutender Teil desselben unangegriffen im Schiffchen zurück. Man hoffte auch diese Osmiummengen schnell und leicht in Chloride verwandeln zu können durch Erhitzen des Metalls in einem Strom von Kohlenoxyd und Chlor mit letzterem im Überschufs. Der Versuch basierte auf der Voraussetzung, dafs sich bei dieser Behandlungsweise intermediär leicht zersetzliche Osmiumkohlenoxydverbindungen

[1] *Bull. de l'Acad. des sciences d. St. Petersbourg* **6**, 149.

bilden würden, deren Überführung in Chloride durch überschüssiges Chlor nunmehr gut gelingen würde. Es ist dies Verfahren kürzlich mit grofsem Erfolg von Joly[1] zur Reindarstellung von Ruthenchloriden angewandt worden. In der That nahm der Grad der Umsetzung des Osmiummetalls zu Chloriden unter diesen Umständen etwas zu, aber auch jetzt noch blieben beträchtliche Mengen desselben durchaus unangegriffen. Auffallend war die Erscheinung, dafs das gebildete Sublimat nicht, wie bei der Einwirkung von Chlor allein, gröfstenteils eine grüne Masse bildete, sondern zumeist aus kleinen glänzenden goldgelben Flittern bestand, die sich bei weiterem Erhitzen unter Schwärzung zersetzten. Ob man es mit einer vorübergehend entstandenen Kohlenoxydverbindung zu thun hatte, konnte wegen der sehr geringen Ausbeute nicht entschieden werden. Ein Versuch, die oben beschriebene, sehr reaktionsfähige freie Osmiumsäure durch Erhitzen im trockenen Chlorstrom in Chloride überzuführen, hatte keinen Erfolg, da bei dieser Behandlung fast nur Überosmiumsäure entstand.

Wie erwähnt, löst sich die oben beschriebene freie Osmiumsäure H_2OsO_4 bei längerem Digerieren mit HCl in der Wärme in dieser Säure vollständig auf, eine Thatsache, die zur Prüfung, in welcher Verbindung das Osmium in der entstehenden Lösung vorhanden sei, und zu Versuchen, auf nassem Wege in weit bequemerer Weise zu Osmiumchloriden zu gelangen, Veranlassung gab. Es wurden demgemäfs beträchtlichere Mengen des reinen Oxydhydrates während 48 Stunden am Rückflufskühler auf dem Wasserbade mit ziemlich konzentrierter Salzsäure erwärmt; ein vorheriger Zusatz von Alkohol verhinderte die Bildung von Überosmiumsäure. Hierbei trat namentlich im Anfang eine deutliche Entwickelung von freiem Chlor auf, was sicher auf eine partielle Reduktion des Hydroxydes schliefsen liefs. Nach obigem Zeitraum schien quantitativ alles gelöst worden zu sein; als aber die entstandene tiefdunkel-olivengrüne Lösung filtriert ward, bemerkte man auf dem Filter noch einen geringen ungelösten schwarzen Rückstand.

Als man versuchte, eine Probe des salzsauren klaren Filtrats auf dem Wasserbade einzuengen, zeigte sich, dafs unter Ausscheidung eines schwarzen pulverigen Niederschlages allmählich Zersetzung eintrat. Es blieb deshalb nur übrig, die kalte klare Lösung im Vakuum über Schwefelsäure einzuengen, während reichliche Mengen Ätzkali

[1] *Compt. rend.* **114**, 291—293.

dazu dienten, die überschüssige Salzsäure zu absorbieren. Eine beträchtliche Zeit verfloss, ehe völlige Trockenheit erreicht war; namentlich die letzten geringen Wassermengen verdunsteten nur schwer, und so lange hielt das Salz auch stets freie Salzsäure zurück. Nach völligem Trocknen blieben in der Schale grofse schön ausgebildete Krystalle in anscheinend sechsseitigen Pyramiden zurück. Dieselben wurden vermittelst eines Platinspatens vorsichtig von den Schalenwänden gelöst, in der Schale nach Möglichkeit zerkleinert und im offenen Wägerohr über Phosphorpentoxyd und Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. An feuchter Luft besafs das Salz eine dunkel-olivgrüne Farbe, während es in absolut trockenem Zustande mennigrot erschien. In Wasser und Alkohol löste es sich mit dunkelgrüner Farbe und konnte durch Krystallisieren aus dieser Lösung unverändert wiedererhalten werden. Sprachen schon diese von Claus an den von ihm dargestellten gemischten Chloriden beobachteten Erscheinungen dafür, dafs man es hier ebenfalls mit einem Gemenge verschiedener Chlorverbindungen zu thun hatte, so wurde diese Vermutung durch die Analyse teilweise bestätigt, doch erwies sich die Mischung als weit weniger kompliziert. Die Analysen ergaben ein Verhältnis von $Os : Cl : H_2O$ wie $2 : 7 : 7$.

I. Angewandte Substanz 0,2278 g.

Gefunden in Grammen	in Prozenten
Osmium = 0.1154	50.48
Chlor = 0.0730	32.40
Differenz Wasser =	17.12
	100.00 %

II. Angewandte Substanz 0.3524 g.

Gefunden in Grammen	in Prozenten
Osmium = 0.1778	50.45
Chlor = 0.1158	32.86
Differenz Wasser =	16.69
	100.00 %

Berechnet für $Os_2\ Cl_7\ 7H_2O$

$Os_2 = 50.43$, $Cl_7 = 32.89$, $7H_2O = 16.78$.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dafs man abgewogene Portionen des getrockneten Salzes im trockenen Wasserstoffstrom vorsichtig bei langsam gesteigerter Temperatur erhitzte, bis die Reduktion vollendet war. Das zurückbleibende metallische Osmiumpulver konnte direkt als solches gewogen werden, während man die entwickelten Chlorwasserstoffdämpfe in überschüssiger $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge auffing, welche sich in einer Volhardschen

Vorlage befand und gegen die Kohlensäure der Luft geschützt war. Durch Ermittelung der zur Absorption verbrauchten Cubiccentimeter Kalilauge liefs sich die abgegebene Menge Chlorwasserstoff und daraus der Chlorgehalt berechnen. Über eine eigentümliche Nebenerscheinung während der Reduktion wird im folgenden kurz die Rede sein. Mit einer anderen Substanzmenge wurde eine direkte Wasserbestimmung durch vorsichtiges Erhitzen des trockenen Salzes im Kohlensäurestrom und Auffangen des abgegebenen Wassers im Chlorcalciumrohr ausgeführt:

Abgewogenes Salz 0.2163 g.

Gefunden in Grammen	in Prozenten
Wasser = 0.0366	16.92.

Es stimmt diese Zahl genügend mit den aus der Differenz für Wasser gefundenen Werten überein, wodurch die Abwesenheit molekularen Sauerstoffs in dem untersuchten Salz erwiesen ist.

Da die Existenz eines Salzes Os_2Cl_7 theoretisch unmöglich ist, lag die Vermutung nahe, dafs man es mit einem molekularen Gemenge von $OsCl_4$ und $OsCl_3$ zu thun haben könne. Diese Annahme fand ihre Bestätigung in dem Verhalten der alkoholischen Lösung des Körpers gegen Chlorkali. Auf Zusatz dieses Reagens bildete sich sofort ein krystallinischer Niederschlag, der aus schönen roten Oktaedern und Würfeln bestand; es war das schon bekannte komplexe Salz K_2OsCl_6, wie schon das Aussehen und das ganze chemische Verhalten zeigte, sowie durch die Analyse bewiesen ward:

Gefunden	für K_2OsCl_6	Berechnet
Os = 42.11 %		Os = 42.19 %
Cl_4 = 31.47		Cl_4 = 31.45
K_2 = 17.50		K_2 = 17.28
91.08 %		
Diff. Cl_2 8.92		Cl_2 = 9.08
100.00 %		100.00 %

Es war damit nicht nur das thatsächliche Vorhandensein von $OsCl_4$ in der untersuchten Lösung nachgewiesen, sondern auch der Weg gegeben, dasselbe von den daneben zugezogenen Chloriden zu trennen. Man liefs deshalb das alkoholische Filtrat vom Kaliumosmiumchlorid abermals im Vakuum über Schwefelsäure zur vollständigen Trockenheit verdunsten. Nach längerer Zeit war ein dunkelgrünes Salz in undeutlichen Krystallen ausgeschieden, das zur Analyse benutzt ward. Man bestimmte das Wasser wie gewöhnlich

durch Erhitzen im Kohlensäurestrom, reduzierte dann im Wasserstoffstrom, bestimmte die dadurch entstandene Salzsäure und wog das rückständige Osmium. Dasselbe enthielt kein überschüssiges Chlorkalium, es war gerade nur mit der zur Ausfällung nötigen Menge Chlorkalium versetzt worden. Sollte ein Überschufs angewandt worden sein, so mufs derselbe vor dem Wägen des Osmiums gänzlich ausgewaschen werden. Die Bestimmung ergab als Zusammensetzung für das Salz $OsCl_3 + 3H_2O$.

Angewandte Substanz 0.1392 g.

Gefunden in Grammen	in Prozenten
Osmium = 0.0770	55.30
Chlor = 0.0428	30.78
Wasser = 0.0195	14.00
	100.08 %

Berechnet für $OsCl_3.3H_2O$

Osmium = 55.22%, Chlor = 30.86%, Wasser = 13.92 %.

Bei der Reduktion der Osmiumchloride trat stets eine eigentümliche Erscheinung ein, die in keinem Falle zu vermeiden war, und die der Erklärung bedarf. Auch wenn das Röhrensystem vollkommen mit trockenem Wasserstoff angefüllt war, bildete sich beim Erhitzen der Verbindung neben Wasser und Chlorwasserstoff stets ein ganz geringer gelblichweifser Anflug, doch in so minimaler Quantität, dafs die Genauigkeit der Bestimmungen nicht beeinträchtigt ward. Wie man sehen wird, trat ein analoger Vorgang bei gleicher Behandlung der später beschriebenen Bromide und Jodide in verstärktem Mafse auf, so dafs dort der Wert der Analysen beeinflufst ward. Ich vermutete zunächst, der beobachtete Anflug sei nichts weiter, als eine Spur Salmiak, bezw. Bromammonium und Jodammonium, aber in keinem Falle liefs sich durch Nesslers Reagens Ammoniak nachweisen. Es wurde also der Anflug von mehreren Analysen gesammelt; aus zwei Bestimmungen erhielt man nur 0.0001 g dieses weifslichen Sublimates, so dafs man sich auf qualitative Prüfung beschränken mufste. Dieselbe ergab mit Sicherheit das Vorhandensein nicht nur von Chlor, sondern auch von Osmium in der Substanz. Auch Claus[1] hat beobachtet, dafs sich beim Erhitzen von Osmium in nicht ganz trockenem Chlor unter anderem auch ein gelblich-weifses Sublimat bildet, vielleicht der gleiche Körper, wie der vorliegende. Leider konnte wegen der äufserst geringen

[1] *Bull. de l'Acad. d. sc. de St. Petersbourg* **6**, 150.

Ausbeute und der Kostbarkeit der Muttersubstanz das weifse Sublimat nicht in einigermafsen bedeutenderer Menge erhalten werden, die zur quantitativen Untersuchung genügt hätte.

Bedenkt man aber, dafs beim Erhitzen des Hydroxydes H_2OsO_4 in einer trockenen luftfreien Wasserstoff-Atmosphäre durch Einwirkung mehrerer Moleküle aufeinander stets geringe Mengen von Überosmiumsäure gebildet werden, so tritt die Vermutung nahe, dafs ganz analoge Reaktionen bei gleicher Behandlung der Osmiumhalogene eintreten. Nach dieser Annahme würde durch Einwirkung mehrerer Moleküle Os_2Cl_7 aufeinander spurenweise $OsCl_8$ gebildet werden, und das beobachtete weifsliche Sublimat wäre ein der Überosmiumsäure entsprechendes Chlorid. Die Existenz einer solchen Verbindung ist theoretisch wahrscheinlich, und auch die gelblich-weifse Farbe scheint auf diese Zusammensetzung hinzudeuten. Denn alle den schwarzen oder braunen Osmiumoxyden entsprechenden Chloride sind ebenfalls dunkel gefärbt; der wachsgelben Überosmiumsäure würde aber mutmafslich auch ein hellfarbiges Chlorid entsprechen.

Da Verbindungen von Osmium mit Brom mit Sicherheit noch nicht bekannt sind, wurden verschiedene Versuche zur Darstellung von Osmiumbromiden angestellt. Als metallisches Osmiumpulver in einem trockenen Kohlensäurestrom, der mit Bromdämpfen gesättigt war, erhitzt wurde, fand keine Einwirkung statt. Da man hoffte, dafs vielleicht ein Doppelsalz von Osmiumbromid und Bromkali leichter entstehen könne, wurde das Osmiumpulver mit geringen Mengen reinen trockenen Bromkaliums innig gemengt und in gleicher Weise der Wirkung von Bromdämpfen ausgesetzt; aber auch hier trat keine Reaktion ein. Die freie Osmiumsäure H_2OsO_4 lieferte bei gleicher Behandlungsweise neben viel leicht flüchtiger Überosmiumsäure eine Spur eines schwerer flüchtigen dunkelbraunen Sublimates, doch war die Ausbeute so gering, dafs auf eine quantitative Analyse verzichtet werden mufste. Der Körper löste sich in Wasser mit brauner Farbe, doch war die Lösung nicht beständig und zersetzte sich nach kurzer Zeit unter Bildung eines schwarzen Niederschlages. Qualitativ liefs sich in dem Sublimat sowohl Osmium wie nach Vertreibung desselben durch Abdampfen mit Salpetersäure und Silbernitrat Brom nachweisen.

Nachdem somit die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Osmiumbromiden erwiesen war, wurde versucht, zu solchen Verbindungen auf nassem Wege zu gelangen. Die freie Osmiumsäure H_2OsO_4 verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure ähnlich wie gegen Salzsäure; bei längerer Behandlung in der Wärme ist sie auch in dieser Säure vollständig löslich; demgemäfs wurden gröfsere Substanzmengen mit wässeriger Bromwasserstoffsäure im Überschufs übergossen, zur Verhütung der Bildung von Überosmiumsäure mit Alkohol versetzt und am Rückflufskühler während 48 Stunden gekocht. Innerhalb dieser Zeit war sicher alles Osmium in Lösung gegangen; es resultierte eine klare Lösung von dunkelrotbrauner Farbe, die in der Kälte ganz unzersetzt beständig ist.

Versucht man aber die Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu konzentrieren, so tritt eine teilweise Zersetzung ein unter Bildung eines schwarzen Niederschlages; derselbe enthielt Osmium, Brom und Sauerstoff, war also ein Oxybromid, jedoch zeigte er keine konstante Zusammensetzung.

Um deshalb sicher zu konstatieren, als welche Verbindung das Osmium in der braunen bromwasserstoffsauren Lösung enthalten war, mufste man die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure zum Auskrystallisieren stehen lassen; zur Absorption des abgegebenen überschüssigen Bromwasserstoffs befanden sich aufserdem reichliche Mengen Ätzkali unter der Glocke. Trotz häufigen Evakuierens und häufiger Erneuerung der Schwefelsäure war völlige Trockenheit erst nach Wochen erreicht; solange ferner noch geringe Feuchtigkeitsmengen vorhanden sind, hält das Salz auch freien Bromwasserstoff mit grofser Hartnäckigkeit zurück. Nach erreichter Trockenheit wurde das gewonnene Bromid vorsichtig von den Schalenwänden gelöst, mit einem Platinspaten möglichst zerstofsen und in einem offenen Wägeröhrchen bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Das so gewonnene trockene Osmiumbromid ist sehr hygroskopisch und besteht aus kleinen prismatischen Krystallen, anscheinend des rhombischen Systems, deren Form wegen der grofsen Zerfliefslichkeit nicht genau bestimmt werden konnte. Das Salz ist von dunkelrotbrauner Farbe, besitzt schönen Metallglanz und ist im trockenen Zustand recht beständig; in Wasser und Alkohol löst es sich leicht ohne Zersetzung und läfst sich aus diesen Lösungen wieder krystallisiert erhalten.

Zur Analyse wurden abgewogene Portionen des Salzes zunächst im trockenen Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzt; das abgegebene

Krystallwasser fing man zur Wägung in Chlorcalciumröhren auf. Hierauf wurde der Kohlensäurestrom durch einen Strom von trockenem Wasserstoff ersetzt, und nach völligem Vertreiben der Kohlensäure erhitzte man vorsichtig, während der entstehende Bromwasserstoff in $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge aufgefangen ward. Hierbei wurde der gröfste Teil des vorhandenen Osmiums zu Metall reduziert, aber stets bildete sich auch als leichter Anflug ein helles, fast wachsfarbenes Sublimat. War die Menge dieses Anfluges auch nur so gering, dafs eine quantitative Bestimmung seiner Bestandteile unmöglich war, so genügte sie doch, die Genauigkeit der Analyse wesentlich zu beeinträchtigen; qualitativ liefs sich in dem hellen Sublimat sowohl Osmium wie Brom nachweisen. Aus diesen Gründen führten mehrere derartige Analysen neben der genauen Ermittelung des Krystallwassers nur zu dem Resultat, dafs der untersuchte Körper etwa 31 % Osmium enthielt.

Da man beobachtet hatte, dafs nach Austreibung des Krystallwassers im Kohlensäurestrom bei nochmaligem Erwärmen im trockenen Wasserstoffstrom keine Spur Wasser entstand, war erwiesen, dafs die Substanz keinen Sauerstoff enthielt, also kein Oxybromid war. Es konnte deshalb das Osmium auch indirekt bestimmt werden. Nachdem der Wassergehalt auf obige Weise ermittelt worden war, dampfte man den trockenen Rückstand wiederholt mit stark salpetersaurer Silbernitratlösung ein, bis auch die letzten Spuren Osmium als Überosmiumsäure verflüchtigt waren. Nach dem Verdünnen wurde das entstandene Silberbromid abfiltriert, gewaschen, getrocknet und nach vorsichtigem Schmelzen gewogen.

Die Differenz konnte nur Osmium sein und wurde als solches in Rechnung gezogen. Die hiernach ausgeführten Analysen ergaben ein Verhältnis von $Os:Br:H_2O$ wie 2:9:6.

I. Angewandte Substanz 0.2935 g

Gefunden in Grammen		in Prozenten
Wasser	= 0.0266	9.06 %
Brom	= 0.1750	59.63 %
Differenz Osmium	= 0.0919	31.31 %
		100.00 %

II. Angewandte Substanz 0.2660 g

Gefunden in Grammen		in Prozenten
Wasser	= 0.0240	9.02 %
Brom	= 0.1585	59.57 %
Differenz Osmium	= 0.0835	31.41 %
		100.00 %

Berechnet für $Os_2Br_9 6H_2O$.
Wasser = 8.93% Brom = 59.55% Osmium = 31.52%.

Es ist nach diesem analytischen Resultate sicher anzunehmen, dafs ein Gemenge mehrerer wasserhaltiger Verbindungen von Osmium und Brom vorlag, etwa ein Gemenge von $OsBr_3$ und $OsBr_6$.

Doch ist eine Trennung, z. B. durch Fällung des einen Bestandteiles mit Bromkali als schwer lösliches Doppelsalz, bis jetzt nicht erreicht worden. Weitere Versuche zur Zerlegung des vorliegenden Körpers in verschiedene einfache Osmiumbromide sind z. Zt. noch nicht abgeschlossen.

Unterbricht man vorzeitig die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Oxydhyrat H_2OsO_4, bevor vollständige Lösung stattgefunden hat, und untersucht den noch vorhandenen, geringen ungelösten Rückstand, so findet man, dafs derselbe nicht aus unangegriffenem Hydroxyd besteht, sondern ein Oxybromid bildet. Die Analyse des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages, der getrocknet von schwarzer Farbe mit deutlichem Kupferglanz und nicht hygroskopisch war, durch vorsichtige Reduktion im Wasserstoffstrom ergab 72.9% Osmium, 12.04% Brom und 6.06% Sauerstoff.

Aus diesen Zahlen läfst sich jedoch keine einfache Formel berechnen.

Eine Verbindung von Osmium und Jod ist bis jetzt überhaupt noch nicht erhalten worden, und es scheint die Neigung des Osmiums, Jodide zu bilden, nur eine sehr geringe zu sein. Trotzdem wurden verschiedene Versuche zur Gewinnung von Osmiumjodverbindungen unternommen, und zwar zunächst auf trockenem Wege.

Leitet man trockene warme Joddämpfe im Kohlensäurestrom über erhitztes Osmiumpulver, so tritt nicht die geringste Reaktion ein; auch ein inniges Gemenge von festem Jod und Osmiumpulver, im trockenen Kohlensäurestrom erhitzt, läfst nur das freie Jod sublimieren, und nicht etwa ein Osmiumjodid. Auch durch Zusatz von reinem Jodkalium, der vielleicht die Bildung leichter existenzfähiger Doppeljodide befördern könnte, kommt man dem Ziele nicht näher. Alles Gesagte gilt auch, wenn man das metallische Osmium durch das reaktionsfähige Hydroxyd H_2OsO_4 ersetzt. Selbst als Osmiumpulver oder jenes Oxydhydrat, mit trockenem festen Jod

gemengt, in eingeschmolzenen Röhren im Schiefsofen erhitzt ward, wobei man die Temperatur schliefslich auf 260° steigerte, trat keine Vereinigung von Osmium mit Jod ein. Da sich nun die oben beschriebene freie Osmiumsäure H_2OsO_4 namentlich durch grofse Säurelöslichkeit auszeichnete, wurde versucht, auf nassem Wege ein Osmiumjodid zu erhalten. Es wurden deshalb gröfsere Mengen der reinen Substanz 48 Stunden lang auf dem Wasserbade mit ziemlich konzentrierter Jodwasserstoffsäure am Rückflufskühler erhitzt, wobei ein Alkoholzusatz jeder Oxydation vorbeugte. Langsam trat Lösung ein, die nach obiger Zeitdauer eine vollständige war; es resultierte eine völlig klare, tief braun mit einem Stich in grün gefärbte Lösung, die in der Kälte sehr beständig war. Beim Einengen auf dem Wasserbade aber ward sie sehr rasch unter Bildung eines starken schwarzen Niederschlages und Entwickelung von Jodwasserstoffdämpfen zersetzt. Man liefs deshalb die kalte Lösung über Schwefelsäure und reichlichen Mengen von Ätzkali eintrocknen. Auch hier zeigte sich die Erscheinung, dafs bei Gegenwart geringer Wassermengen auch hartnäckig Jodwasserstoffsäure festgehalten ward. Diese bei allen Osmiumhalogenverbindungen gemachte Beobachtung, sowie der Umstand, dafs beim Versetzen mit $AgNO_3$ nicht alles Chlor als Chlorsilber, sondern zum Teil als Silber-Osmium und chlorhaltiger schwarzer Niederschlag ausfällt (ein ähnliches Verhalten hat Fraenkel[1] bei Palladium beobachtet), scheinen auf die Existenz von Osmiumhalogenwasserstoffsäuren hinzudeuten, ähnlich der bekannten H_2PtCl_6; doch war es natürlich in keinem Falle auf oben beschriebene Weise möglich, den Zeitpunkt der Bildung solcher Verbindungen und der völligen Entfernung der überschüssigen Säure zu erkennen. Nach völligem Trocknen des Salzes löste man es vorsichtig von den Schalenwänden, zerkleinerte es möglichst und liefs es abermals über Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz stehen. Diese war erst nach etwa zehn Wochen erreicht, eine Folge der geringen Mengen bei der Darstellung entstandenen freien Jodes, das sich nur sehr langsam verflüchtigte.

Im trockenen Zustand bildet das so gewonnene Osmiumjodid deutliche Rhomboeder von violettschwarzer Farbe und starkem Metallglanz; dieselben sind stark hygroskopisch und, wenn erst feucht, aufserordentlich zerfliefslich. In Wasser und Alkohol lösen sie sich

---

[1] *Zeitschr. anorg. Chem.* **1**, 228, 229.

leicht zu einer kalt beständigen, in der Wärme sehr unbeständigen rotbraunen Lösung.

Die genaue Analyse des vorliegenden Körpers bot Schwierigkeiten dar. Als man nämlich versuchte, das abgewogene Salz wie gewöhnlich im trockenen Wasserstoffstrom zu reduzieren und die gebildete jodhaltige Jodwasserstoffsäure in $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge aufzufangen, zeigte sich zunächst, dass die Reduktion auch bei hoher Temperatur keine vollständige war. Bei noch gesteigerten Wärmegraden trat jedesmal unter Erglühen der ganzen Masse und reichlicher Jodabgabe eine abermalige heftige Reaktion ein, wobei ein Zerstäuben des reduzierten feinverteilten Osmiums unvermeidlich war. Aufserdem bildeten sich auch hier geringe Mengen eines wachsgelben sehr flüchtigen Sublimates, das die Genauigkeit der Analyse beeinflussen mufste. Denn, war es auch zu wenig, um für sich einer quantitativen Analyse unterzogen zu werden, so liefsen sich doch qualitativ sowohl Osmium als verhältnismäfsig reichliche Mengen Jod in ihm nachweisen.

Aus allen diesen Gründen mufste ein anderer analytischer Gang gewählt werden. Nachdem man durch vorsichtiges Erhitzen des getrockneten Salzes im trockenen Kohlensäurestrom, wobei nicht die geringste Wasserbildung auftrat, die Abwesenheit von Krystallwasser festgestellt hatte, ersetzte man die Kohlensäure durch eine trockene Wasserstoffatmosphäre. Bei vorsichtigem Erhitzen entstand Jodwasserstoff ohne Nebelbildung und ohne dafs sich ein Anflug von Feuchtigkeit am Rohre ansetzte; es war somit auch die Abwesenheit von Sauerstoff im untersuchten Körper bewiesen. Demnach konnte derselbe nur aus Jod und Osmium bestehen, und man beschränkte sich daher auf die Bestimmung des ersteren, während der Gehalt an Osmium aus der Differenz berechnet ward. Zu dem Zwecke wurden abgewogene Substanzmengen wiederholt mit salpetersaurer Silbernitratlösung eingedampft, bis das Osmium quantitativ als Überosmiumsäure verflüchtigt war; das rückständige Jodsilber ward nach dem Verdünnen abfiltriert, getrocknet, geschmolzen und gewogen. Zwei so ausgeführte Analysen ergaben als Zusammensetzung für das vorliegende Osmiumjodid die Formel OsJ_4.

I. Angewandte Substanz 0.2620 g

Gefunden in Grammen	in Prozenten
Jodsilber 0.3528 g	
entsprechend Jod = 0.1906	72.75 %
Differenz Osmium = 0.0714	27.25 %
	100.00 %

II. Angewandte Substanz 0.3028 g	
Gefunden in Grammen	in Prozenten
Jodsilber 0.4078 g	
entsprechend Jod = 0.2204	72.76 %
Differenz Osmium = 0.0824	27.24 %
	100.00 %

Berechnet für OsJ_4.
Jod = 27.27 %, Osmium = 72.73 %.

Beim Erhitzen einer alkoholwässerigen Lösung des Osmiumjodids OsJ_4 zersetzt sich dieselbe rasch unter Ausscheidung eines schwarzen pulverigen Niederschlages. Nach dem Auswaschen und Trocknen zeigte er geringen Kupferglanz; er erwies sich als jodosmium- und sauerstoffhaltig, war also offenbar ein Oxyjodid. Leider konnte, da beim Erhitzen im Wasserstoffstrom die gleichen Erscheinungen wie oben auftraten und die Jodbestimmung allein nicht genügte, die Zusammensetzung des Körpers bis jetzt nicht genau ermittelt werden; der Jodgehalt betrug 54.04 %.

Nachdem ich die Einwirkung von Chlorwasserstoff, Bromwasser- und Jodwasserstoff auf die freie Osmiumsäure H_2OsO_4 studiert hatte, war es von Interesse, diesen Körper auch dem Einfluſs von Blausäure und Fluorwasserstoff auszusetzen. Die Möglichkeit war da, auf diesem Wege auch zu Cyaniden und Fluoriden des Osmiums zu gelangen.

Man kochte deshalb das Hydroxyd mehrere Tage lang am Rückfluſskühler mit möglichst konzentrierter Cyanwasserstoffsäure, die mit Alkohol versetzt war, aber auch bei dauernder Einwirkung ging nichts in Lösung. Der abfiltrierte, gewaschene Rückstand war sich äuſserlich gleich geblieben und enthielt kein Cyan, sein Sauerstoffgehalt wurde nicht ermittelt, doch ist eine stattgefundene Reduktion zu OsO_2 wahrscheinlich.

Auch nach tagelanger Einwirkung von alkoholhaltiger, reiner Fluſssäure in der Wärme auf das Oxydhydrat in einer Platinretorte und am Kühler, dessen inneres Rohr aus Platin bestand, hatte sich nichts gelöst, und der Rückstand war scheinbar unverändert. Nach dem Auswaschen und Trocknen aber war derselbe, wie eine Probe erwies, noch fluorhaltig. Man versuchte deshalb, die Subtanz wie gewöhnlich im Wasserstoffstrom zu reduzieren, wobei man ein Platinschiffchen und als Erhitzungsrohr ein Platinrohr benutzte. Es trat

hierbei die Bildung von Wasser und Fluorwasserstoff auf, wodurch sichergestellt ward, dafs ein Osmiumoxyfluorid vorlag. Aber leider ergab die Wägung des aufgefangenen Wassers und Bestimmung der absorbierten Flufssäure unbrauchbare Werte, wohl wegen der angreifenden Wirkung der Flufssäure auf die Absorptionsgefäfse. Der Gehalt des untersuchten schwarzen Osmium-Oxyfluorides an Osmium betrug 46.36 %.

Die im obigen beschriebenen Untersuchungen über das Osmium werfen einiges interessante Licht auf den natürlichen Charakter dieses Elementes. Seine beständigste, aus allen Osmiumverbindungen am leichtesten entstehende Verbindung ist die Überosmiumsäure OsO_4, ein Körper von stark sauren Eigenschaften. Mit dem Sauerstoffgehalt sinkt aber der saure Charakter der Osmiumoxyde sehr schnell; während bei den niederen Oxyden OsO_2, Os_2O_3 keine Spur eines sauren Charakters mehr vorhanden ist, verhält sich das Hydroxyd H_2OsO_4 noch wie eine ausgesprochene, wenn auch schwache Säure. Ihre Alkalisalze sind leicht darstellbar und in trockenem festen Zustande recht beständig; aber, wie gezeigt wurde, kann unter gewissen Umständen schon Wasser allein eine Zerlegung des Salzes in Base und freie Säure hervorrufen. Der Charakter einer solchen ist in dem Oxydhydrat H_2OsO_4 deutlich ausgeprägt: sie entwickelt aus Soda Kohlensäure und setzt aus Schwefelalkalien Schwefelwasserstoff in Freiheit. Die letztere Erscheinung deutet auf die Fähigkeit des Osmiums hin, in der gleichen Wertigkeitsstufe auch Salze einer Sulfosäure bilden zu können, die aber, wenn überhaupt unzersetzt zu gewinnen, offenbar weit unbeständiger sind, als die Sauerstoffsalze. Die oben gegebene Darstellungsweise der freien Osmiumsäure ist ferner ein abermaliges wertvolles Beispiel für die Analogie mit dem Ruthen; denn auch aus ruthensaurem Kali entsteht unter gewissen Bedingungen nur durch Einwirkung von Wasser die freie wasserhaltige Säure.

Gegen Halogenwasserstoffsäure zeigt die freie Osmiumsäure mit dem wachsenden Atomgewicht des Halogens ein ganz regelmäfsiges Verhalten. Die Neigung, bei Wasserbadtemperatur Oxyhalogenide zu bilden, ist bei Einwirkung von Fluorwasserstoff am gröfsten und sinkt in regelmäfsiger Weise von Chlorwasserstoff zu Bromwasserstoff zu Jodwasserstoff. Andererseits ist die Fähigkeit, in saurer Lösung neutrale Salze zu liefern, bei Abwendung von Jodwasserstoff

am gröfsten. Das Oxydhydrat geht schon auf dem Wasserbade leicht völlig in das Salz OsJ_4 über, während bei Bromwasserstoff und mehr noch bei Chlorwasserstoff gesteigerte Temperatur und andauerndes Sieden zur quantitativen Überführung in neutrale Salze nötig ist; Flufssäure liefert ein solches überhaupt nicht mehr. Die Beständigkeit der einmal gebildeten Osmium-Halogenide nimmt aber wieder mit steigendem Atomgewicht des Halogens regelmäfsig ab. Das Jodid wird schon bei mäfsiger Wärme rasch und leicht durch Wasser unter Ausfallen eines schwarzen Niederschlages zersetzt, während der analoge Zerfall langsamer beim Bromid, und noch schwerer beim Chlorid stattfindet. Cyanhaltige Osmiumverbindungen scheinen auf diesem Wege nicht darstellbar zu sein. Schliefslich bietet auch die Beständigkeit wasserhaltiger krystallisierter Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen des Osmiums, wie sie bei obigen Untersuchungen gewonnen wurden, sowie die wahrscheinliche Existenz von Osmiumhalogenwasserstoffsäuren eine bemerkenswerte Analogie mit dem Verhalten mancher anderen Platinmetalle.